

Rec'd PCT/PTO 02 AUG 2005

PCT/JP 2004/000358

19. 1. 2004

10/544210

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

[Handwritten signature]

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年11月21日

出願番号
Application Number: 特願2003-392395
[ST. 10/C]: [JP 2003-392395]

出願人
Applicant(s): 三洋電機株式会社

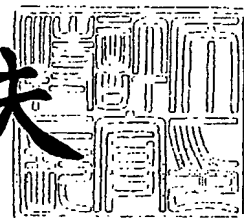
RECEIVED	
05 MAR 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3011676

【書類名】 特許願
【整理番号】 LCA1030097
【提出日】 平成15年11月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 高橋 康文
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 藤本 洋行
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 木下 晃
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 藤原 豊樹
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 戸出 晋吾
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 中根 育朗
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内
 【氏名】 藤谷 伸
【特許出願人】
 【識別番号】 000001889
 【氏名又は名称】 三洋電機株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100095382
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 目次 誠
【選任した代理人】
 【識別番号】 100086597
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 25761
 【出願日】 平成15年 2月 3日
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-195652
 【出願日】 平成15年 7月11日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 026402
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9206959

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、

前記正極活物質が、LiとCoを含有し、層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物であって、周期律表IVA族元素とIIA族元素をさらに含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記IVA族元素が化合物として前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面に付着していることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記IVA族元素の化合物が粒子の形態で前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面に付着していることを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記IVA族元素がZr、Ti、及びHfのうちの少なくとも1種であり、IIA族元素がMgであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記IVA族元素がZrであり、前記IIA族元素がMgであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記IVA族元素と前記IIA族元素が実質的に等モル量含まれていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】

前記正極活物質が、コバルト酸リチウムに前記IVA族元素と前記IIA族元素を含有させたものであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】

前記正極活物質における前記IVA族元素と前記IIA族元素の合計の含有量が、これらの元素と、リチウム遷移金属酸化物中の遷移金属との合計に対して3モル%以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】

前記正極活物質の比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 10】

充電終止電圧を 4.4 V とした場合の正極と負極の充電容量比が $1.0\sim 1.2$ となるように前記正極活物質及び金属リチウム以外の負極活物質が含まれていることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 11】

前記非水電解質に、溶媒として環状カーボネート及び鎖状カーボネートが含まれており、溶媒における環状カーボネートの含有割合が $10\sim 30$ 体積%であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 12】

前記正極に、導電剤として炭素材料が含まれており、該炭素材料の含有量が正極活物質と導電剤と結着剤の合計に対して5重量%以下であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 13】

正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備え、前記正極活物質が、LiとCoを含有し、層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物であって、周期律表IVA族元素とIIA族元素をさらに含有する化合物である非水電解質二次電池を、充電終止電圧 4.3 V 以上で充電することを特徴とする非水電解質二次電池の使用方法。

【請求項 14】

前記IVA族元素が化合物として前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面に付着していることを特徴とする請求項13に記載の非水電解質二次電池の使用方法。

【請求項15】

前記IVA族元素の化合物が粒子の形態で前記リチウム遷移金属複合酸化物の表面に付着していることを特徴とする請求項14に記載の非水電解質二次電池の使用方法。

【請求項16】

前記IVA族元素がZr、Ti、及びHfのうちの少なくとも1種であり、前記IIA族元素がMgであることを特徴とする請求項13～15のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池の使用方法。

【請求項17】

前記IVA族元素がZrであり、前記IIA族元素がMgであることを特徴とする請求項13～15のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池の使用方法。

【請求項18】

前記IVA族元素と前記IIA族元素が実質的に等モル量含まれていることを特徴とする請求項13～17のいずれか1項に記載の非水電解質の使用方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解質二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池及びその使用方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、金属リチウム、もしくはリチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金、または炭素材料などを負極活物質とし、化学式 $LiMO_2$ (Mは遷移金属) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とした非水電解質二次電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

【0003】

上記リチウム遷移金属複合酸化物の代表的な例としては、コバルト酸リチウム ($LiCoO_2$) が挙げられ、これは非水電解質二次電池の正極活物質として既に実用化されている。しかしながら、上記のコバルト酸リチウムを単独で用いた場合には、充放電サイクルに伴う容量低下が認められた。

【0004】

このような容量低下を改善するため、コバルト以外の他の元素を添加することが試みられている。その1つとして、特許文献1においては、コバルト酸リチウムにジルコニウムを添加することが検討されている。

【0005】

特許文献2においては、ニッケルコバルト酸リチウムに、Ti、Zr、あるいはこれらの組み合わせと、Mg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせとを添加することが提案されている。

【特許文献1】特許第2855877号公報

【特許文献2】特許第3045998号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

コバルト酸リチウムなどのリチウム遷移金属酸化物を正極活物質として用い、炭素材料などを負極活物質として用いた非水電解質二次電池においては、一般に充電終止電圧を4.1~4.2Vとしている。この場合、正極活物質は、その理論容量に対して50~60%しか利用されていない。従って、充電終止電圧をより高くすれば、正極の容量(利用率)を向上させることができ、容量及びエネルギー密度を高めることができる。しかしながら、電池の充電終止電圧を高めて、正極の充電深度を深くすると、正極活物質の構造劣化及び正極表面における電解液の分解等が生じやすくなる。このため、充放電サイクルによる劣化は、従来の4.1~4.2Vを充電終止電圧とする場合よりも顕著になった。

【0007】

本発明の目的は、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる非水電解質二次電池及びその使用方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池であり、正極活物質が、LiとCoを含有し、層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物であって、周期律表IVA族元素とIIA族元素をさらに含有することを特徴としている。

【0009】

本発明に従い上記正極活物質を用いることにより、充電終止電圧を4.3V以上にして充放電しても、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく充放電することができる。従っ

て、充放電容量を従来よりも高めることができる。

【0010】

従来のコバルト酸リチウムなどを正極活物質として用い、充電終止電圧を4.3V以上に高めた場合に、充放電サイクル特性が低下する理由について、現時点では明らかではない。しかしながら、電池が充電されて正極活物質が酸化された際に、酸化状態が高くなった遷移金属元素(Co)が活物質表面で触媒的に作用して電解液の分解を引き起こし、また正極活物質の結晶構造の破壊を引き起こすものと推測される。本発明に従い、正極活物質に、周期律表IVA族元素とIIA族元素をさらに含有することにより、遷移金属元素の酸化状態が変化し、電解液の分解あるいは正極活物質の結晶構造の破壊が低減されるものと推測される。

【0011】

周期律表IVA族元素として具体的には、Ti、Zr、及びHfが挙げられる。これらの中でもZrが特に好ましい。周期律表IIA族元素として具体的には、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、及びRaが挙げられる。これらの中でも、Mg、Ca、Sr、及びBaが好ましく、Mgが特に好ましい。

【0012】

本発明においては、周期律表IVA族元素が化合物としてリチウム遷移金属酸化物の表面に付着していることが好ましい。すなわち、IVA族元素の化合物がリチウム遷移金属酸化物の表面に付着することにより、IVA族元素が正極活物質に含まれていることが好ましい。また、IVA族元素の化合物は、粒子の形態でリチウム遷移金属酸化物の表面に付着していることが好ましい。

【0013】

IVA族元素が、リチウム遷移金属酸化物の表面に付着していることにより、IVA族元素は、リチウム遷移金属酸化物の結晶構造の安定化に寄与するのではなく、充放電時の正極活物質表面でのリチウムイオン及び電子の授受を容易にし、劣化反応である電解液の酸化分解を抑制できるものと考えられる。

【0014】

また、IIA族元素を同時に添加すると、IVA族元素を含む化合物とリチウム遷移金属酸化物の両方にIIA族元素が拡散するとともに、IVA族元素を含む化合物とリチウム遷移金属酸化物とが強固に焼結されることが確認されている。従って、IIA族元素の添加により、IVA族元素を含む化合物とリチウム遷移金属酸化物の接合状態が強くなり、電解液の分解抑制の効果が大幅に向上するものと考えられる。また、後述するように、IIA族元素のみを添加した場合には、サイクル特性の向上がほとんど認められないことから、IIA族元素自体はサイクル特性の改善に寄与しないものと考えられる。

【0015】

特許文献1においては、コバルト酸リチウムの表面に ZrO_2 や Li_2ZrO_3 などの化合物を被覆することにより、充放電サイクル特性が改善されることが報告されている。これは、コバルト酸リチウムの表面を ZrO_2 などの化合物で被覆し、電解液と接触させないことにより、電解液の分解を抑制させたり、結晶破壊を抑制しているものと思われる。これに対し、本発明においては、上述のようにリチウム遷移金属酸化物の表面にサブミクロンオーダーから数マイクロメートルのIVA族元素の化合物が付着した状態であり、リチウム遷移金属酸化物の全面を被覆するような状態ではない。

【0016】

また、特許文献2においては、リチウム遷移金属酸化物に周期律表IVA族元素とIIA族元素をドーピングさせることにより、充放電サイクル特性が改善されることが報告されている。これは、リチウム遷移金属酸化物の表面の電荷バランスをとり、過充電状態を抑制することにより、電解液の分解を低減したり、結晶破壊を抑制し、充放電サイクル特性を改善させているものと思われる。特許文献2は、このようにリチウム遷移金属酸化物中に上記元素をドーピングするものであり、本発明のようにIVA族元素の化合物をリチウム遷移金属酸化物の表面に付着させるものではない。

【0017】

本発明では、IVA族元素をリチウム遷移金属酸化物にドーピングさせていないことから、これによる可逆容量の低下がない。また、リチウム遷移金属酸化物の大部分の表面が電解液と接触しているため、充放電特性を低下させることなく、サイクル特性を改善することができる。このような点において、特許文献1及び特許文献2の技術とは大きく異なっている。

【0018】

本発明において、LiとCoを含有し、層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物としては、コバルト酸リチウムが好ましい。従って、本発明において用いる正極活物質としては、コバルト酸リチウムに周期律表IVA族元素とIIA族元素を含有させたものが好ましく用いられる。ニッケルが遷移金属の主材（50モル%以上）である場合、ニッケルの触媒的作用は、コバルトよりも大きいため、電解液の分解が起こりやすくなる。また、マンガンが遷移金属の主材である場合には、マンガンの溶出や結晶構造の崩壊が生じやすくなる。また、ニッケルやマンガン以外の遷移金属を主材とした場合には、コバルトを主材としたコバルト酸リチウムよりも容量が低くなる。従って、本発明においては、上述のようにコバルト酸リチウムが好ましい。

【0019】

また、本発明において、正極活物質中の周期律表IVA族元素とIIA族元素の合計の含有量は、これらの元素と、リチウム遷移金属酸化物中の遷移金属との合計に対して、3モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは2モル%未満である。IVA族元素及びIIA族元素が多くなりすぎると、充放電特性が低下する場合がある。また、IVA族元素とIIA族元素の合計の含有量の下限値としては、0.5モル%以上であることが好ましい。これらの元素の合計の含有量が少なくなりすぎると、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができるという本発明の効果が十分に得られなくなる場合がある。

【0020】

本発明における正極活物質が、コバルト酸リチウムにIVA族元素とIIA族元素を含有させたものである場合、本発明の正極活物質として、例えば、一般式 $Li_aM_xN_yCo_zO_2$ ($0 < a \leq 1.1$, $x > 0$, $y > 0$, $0.97 \leq z \leq 1.0$, $0 < x + y \leq 0.03$)で表される化合物を挙げることができる。ここで、IVA族元素とIIA族元素の合計の含有量は、3モル%以下とされている。上述のように、この含有量が好ましい範囲である0.5～3モル%である場合、 $x + y$ は、 $0.005 \leq x + y \leq 0.03$ の式を満足する。

【0021】

また、本発明においては、正極活物質中に、IVA族元素とIIA族元素が実質的に等モル量含まれていることが好ましい。実質的に等モル量とは、上記の一般式において、 x 及び y が、以下の式を満足するという意味である。

【0022】

$$0.45 \leq x / (x + y) \leq 0.55$$

$$0.45 \leq y / (x + y) \leq 0.55$$

すなわち、 x / y は、以下の式を満足する。

$$(0.45 / 0.55) = 0.82 \leq x / y \leq 1.2 (= 0.55 / 0.45)$$

【0023】

IVA族元素とIIA族元素が実質的に等モル量含まれることにより、本発明の効果をより十分に得ることができる。

【0024】

本発明において正極活物質の比表面積は、 $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。正極活物質の比表面積が $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることにより、電解液と接触する面積が少なくなるので、電解液の分解を、さらに低減することができる。

【0025】

本発明において、充電終止電圧を4.4Vとした場合の正極と負極の対向する部分にお

ける充電容量比（負極充電容量／正極充電容量）は1.0～1.2の範囲内であることが好ましい。このように、正極と負極の充電容量比を1.0以上に設定しておくことにより、負極の表面に金属リチウムが析出するのを防止することができる。従って、電池のサイクル特性及び安全性を高めることができる。なお、この場合の負極活物質は金属リチウム以外の活物質である。

【0026】

本発明において用いる非水電解質の溶媒としては、従来よりリチウム二次電池の電解質の溶媒として用いられているものを用いることができる。これらの中でも、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒が特に好ましく用いられる。環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。

【0027】

一般に、環状カーボネートは、高い電位において分解を生じやすいので、4.3V以上の高い電圧で電池を充電する場合、溶媒中の環状カーボネートの含有割合は10～30体積％の範囲内であることが好ましい。負極活物質として黒鉛材料を用いる場合、環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート（EC）を用いることが好ましい。しかしながら、エチレンカーボネートは、高い電位で分解を生じやすいので、高い電位における分解を抑制するためには、エチレンカーボネートの代わりに、より酸化分解しにくいプロピレンカーボネート及び／またはブチレンカーボネートを用いてもよい。また、エチレンカーボネートなどの環状カーボネートの混合割合を低くしてもよい。

【0028】

本発明における非水電解質の溶質としては、リチウム二次電池において一般に溶質として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。これらの中でも、 LiPF_6 （ヘキサフルオロリン酸リチウム）が好ましく用いられる。高い充電電圧で充電する場合、正極の集電体であるアルミニウムが溶解しやすくなるが、 LiPF_6 の存在下では、 LiPF_6 が分解することにより、アルミニウム表面に被膜が形成され、この被膜によってアルミニウムの溶解を抑制することができる。従って、リチウム塩としては、 LiPF_6 を用いることが好ましい。

【0029】

また、本発明においては、正極に導電剤を含有させることができる。導電剤として炭素材料が含有される場合、該炭素材料の含有量は、正極活物質と導電剤と結着剤の合計に対して5重量％以下であることが好ましい。これは、特に高い充電終止電圧で充電する際、炭素材料の表面上で電解液の分解反応がしやすいからである。

【0030】

本発明の非水電解質二次電池の使用方法は、上記本発明の非水電解質二次電池を使用する方法であり、充電終止電圧4.3V以上で充電することを特徴としている。

【0031】

すなわち、本発明の使用方法は、正極電解質を含む正極と、負極電解質を含む負極と、非水電解質とを備え、正極活物質がLiとCoを含有し、層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物であって、周期律表IVA族元素とIIA族元素をさらに含有する化合物である非水電解質二次電池を、充電終止電圧4.3V以上で充電することを特徴としている。

【0032】

本発明の非水電解質二次電池は、充電終止電圧4.3V以上で充電しても、充放電サイクル特性の低下を伴うことがない。従って、本発明の使用方法に従うことにより、良好な充放電サイクル特性で、充電終止電圧を4.3V以上にして充放電を行うことができる。従って、従来よりも、高い充放電容量を得ることができる。

【発明の効果】

【0033】

本発明によれば、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を4.3V以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0035】

<実験1>

(実施例1)

〔正極活物質の作製〕

Li₂CO₃、Co₃O₄、ZrO₂及びMgOを、Li:Co:Zr:Mgのモル比が1:0.99:0.005:0.005となるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて850℃で24時間熱処理し、その後粉碎することにより、平均粒子径が13.9μm、BET比表面積が0.4m²/gであるリチウム遷移金属酸化物を得た。

【0036】

〔正極の作製〕

以上のようにして得た正極活物質と、導電剤としての炭素と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比で90:5:5となるように、N-メチル-2-ピロリドンに添加して混練し、正極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としてのアルミニウム箔の上に塗布した後乾燥し、その後圧延ロールを用いて圧延し、集電タブを取り付けて正極を作製した。

【0037】

〔負極の作製〕

増粘剤であるカルボキシメチルセルロースを水に溶かした水溶液中に、負極活物質としての人造黒鉛と、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴムとを、負極活物質:結着剤:増粘剤の重量比が95:3:2となるように添加した後混練し、負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔の上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けて負極を作製した。

【0038】

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比3:7となるように混合した溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)を、その濃度が1モル/リットルとなるように溶解して、電解液を作製した。

【0039】

〔電池の作製〕

上記の正極及び負極を、セパレータを介して対向するように配置し、これを巻き取って電極の巻取り体を作製した。アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で、この電極の巻取り体を電解液とともに、アルミニウムラミネートからなる外層体に封入して、電池規格サイズとして、厚み3.6mm×幅3.5cm×長さ6.2cmの非水電解質二次電池A1を作製した。

【0040】

なお、使用した正極活物質及び負極活物質の量は、充電終止電圧を4.4Vとした場合の正極と負極の充電容量比(負極の充電容量/正極の充電容量)が、1.15となるようにしている。なお、この正極と負極の充電容量比は、以下の実施例及び比較例においても同様である。

【0041】

(実施例 2)

正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 ZrO_2 、及び MgO を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zr}:\text{Mg}$ のモル比が $1:0.99:0.0075:0.0025$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を作製し、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池 A 2 を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は $14.0\ \mu\text{m}$ であり、BET 比表面積は $0.39\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0042】

(実施例 3)

正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 ZrO_2 、及び MgO を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zr}:\text{Mg}$ のモル比が $1:0.99:0.0025:0.0075$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を作製し、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池 A 3 を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は $14.2\ \mu\text{m}$ であり、BET 比表面積は $0.32\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0043】

(実施例 4)

正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 HfO_2 、及び MgO を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Hf}:\text{Mg}$ のモル比が $1:0.99:0.005:0.005$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を作製し、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池 A 4 を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は $13.6\ \mu\text{m}$ であり、BET 比表面積は $0.39\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0044】

(実施例 5)

正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 TiO_2 、及び MgO を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Ti}:\text{Mg}$ のモル比が $1:0.99:0.005:0.005$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を作製し、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池 A 5 を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は $13.6\ \mu\text{m}$ であり、BET 比表面積は $0.56\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0045】

(実施例 6)

電解液の調製において、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを体積比 2:8 で混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池 A 6 を作製した。

【0046】

(実施例 7)

電解液の調製において、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを体積比 1:9 で混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池 A 7 を作製した。

【0047】

(実施例 8)

電解液の調製において、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを体積比 5:5 で混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池 A 8 を作製した。

【0048】

(実施例 9)

正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、 ZrO_2 、及び MgO を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zr}:\text{Mg}$ のモル比が $1:0.98:0.01:0.01$ となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして正極活物質を作製し、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池 A 9 を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は $13.6\ \mu\text{m}$ であり、BET 比表面積は $0.45\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0049】

〔比較例 1〕

正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 と Co_3O_4 を、 $\text{Li}:\text{Co}$ のモル比が1:1となるようにこれらを混合したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、得られた正極活物質を用いて非水電解質二次電池X1を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は $11.1\mu\text{m}$ であり、BET比表面積は $0.33\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0050】

〔比較例 2〕

正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、及び ZrO_2 を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Zr}$ のモル比が1:0.99:0.01となるように混合したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池X2を作製した。なお、得られた正極活物質の平均粒子径は $13.8\mu\text{m}$ であり、BET比表面積は $0.43\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0051】

〔比較例 3〕

正極活物質の作製において、 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、及び MgO を、 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Mg}$ のモル比が1:0.99:0.01となるように混合したこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を作製し、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池X3を作製した。得られた正極活物質の平均粒子径は $11.3\mu\text{m}$ であり、BET比表面積は $0.28\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0052】

実施例1～5及び9並びに比較例1～3の各電池における正極活物質中のIVA族元素の含有量及びMgの含有量、正極活物質のBET比表面積、及び平均粒子径を表1に示す。

【0053】

〔表1〕

	電池	正極活物質中の IVA族元素の 種類	正極活物質中の IVA族元素の 含有量 (%)	正極活物質中の Mgの含有量 (%)	BET 比表面積 (m^2/g)	平均粒子径 (μm)
実施例1	A1	Zr	0.5	0.5	0.40	13.9
実施例2	A2		0.75	0.25	0.39	14.0
実施例3	A3		0.25	0.75	0.32	14.2
実施例4	A4	Hf	0.5	0.5	0.39	13.6
実施例5	A5	Ti	0.5	0.5	0.56	13.6
実施例9	A9	Zr	1.0	1.0	0.45	13.6
比較例1	X1	—	0	0	0.33	11.1
比較例2	X2	Zr	1.0	0	0.43	13.8
比較例3	X3	—	0	1.0	0.28	11.3

〔サイクル特性の評価〕

上記のようにして作製した実施例1～5及び9並びに比較例1～3の各電池について、充放電サイクル特性を以下のようにして評価した。

【0054】

各電池を、650mAの定電流で、電圧が4.4Vに達するまで充電し、さらに4.4Vの定電圧で電流値が32mAになるまで充電した後、650mAの定電流で、電圧が2.75Vに達するまで放電することにより、電池の充放電容量(mAh)を測定した。

【0055】

上記のようにして充放電を行い、100サイクル後の容量維持率及び250サイクル後の容量維持率を測定した。なお、100サイクル後の容量維持率及び250サイクル後の容量維持率は、以下のようにして計算した。

【0056】

100サイクル後の容量維持率(%) = (100サイクル目の放電容量) / (1サイクル目の放電容量) × 100

250サイクル後の容量維持率(%) = (250サイクル目の放電容量) / (1サイクル目の放電容量) × 100

比較例1及び3については、充放電サイクルによる容量劣化が著しいため、100サイクルで試験を中止した。

【0057】

各電池の100サイクル後の容量維持率及び250サイクル後の容量維持率を表2に示す。また、図1及び図2には、電池A1～A5及びX1～X3の各サイクルにおける容量維持率を示す。

【0058】

【表2】

	電池	正極活物質中の IVA族元素 の種類	正極活物質中の IVA族元素の 含有量 (mol%)	正極活物質中の Mgの含有量 (mol%)	100サイクル後の 容量維持率 (%)	250サイクル後の 容量維持率 (%)
実施例1	A1	Zr	0.5	0.5	95.9%	94.0%
実施例2	A2		0.75	0.25	93.0%	65.7%
実施例3	A3		0.25	0.75	92.2%	85.4%
実施例4	A4	Hf	0.5	0.5	91.5%	84.2%
実施例5	A5	Ti	0.5	0.5	90.0%	81.7%
実施例9	A9	Zr	1.0	1.0	93.6%	81.4%
比較例1	X1	—	0	0	28.5%	—
比較例2	X2	Zr	1.0	0	92.4%	40.5%
比較例3	X3	—	0	1.0	32.5%	—

表2及び図1から明らかなように、本発明に従う電池A1、A2及びA3においては、比較の電池X1～X3に比べ、容量維持率が高くなっており、本発明に従うことにより優れた充放電サイクル特性が得られることがわかる。また、電池A1と電池A2及び電池A3との比較から、ZrとMgを実質的に等しくなるように含有させることにより、充放電特性がより良好になることがわかる。

【0059】

また、表2及び図2から明らかなように、Zrに代えて、HfまたはTiを用いた本発明に従う電池A4及びA5も、電池A1と同様の優れた特性を示すことがわかる。また、電池A1と、電池A4及びA5との比較から、周期律表IVA族元素としてZrを用いた場合に、特に充放電特性に優れることがわかる。

【0060】

また、電池A1～A3と電池A9との比較から明らかなように、周期律表IVA族元素とIIA族元素の合計の含有量が、2モル%未満であるときに、特に優れた充放電サイクル特性が得られる。

【0061】

次に、電解液中のECとDECの含有割合を変化させた電池A6、A7及びA8について、上記と同様に充放電サイクル特性を評価した。250サイクル後の容量維持率を表3に示す。また、図3に、各電池の各サイクルにおける容量維持率を示す。

【0062】

なお、表3及び図3には、電池A1の結果も示している。

【0063】

【表 3】

	電池	電解液中の EC の含有量 (体積%)	電解液中の DEC の含有量 (体積%)	250 サイクル後の 容量維持率 (%)
実施例 1	A 1	3 0	7 0	9 4 . 0 %
実施例 6	A 6	2 0	8 0	8 9 . 0 %
実施例 7	A 7	1 0	9 0	9 1 . 4 %
実施例 8	A 8	5 0	5 0	8 2 . 8 %

表 3 及び図 3 から明らかなように、本発明に従う電池 A 1 及び A 6 ～ A 8 は、いずれも優れた充放電サイクル特性を示すことがわかる。また、これらの中でも、環状カーボネートである EC の含有割合が 1 0 ～ 3 0 体積% の場合に、特に優れた充放電サイクル特性を示すことがわかる。

【0064】

<実験 2>

実験 1 において作製した電池 A 1 (実施例 1)、電池 X 1 (比較例 1)、及び電池 X 2 (比較例 2) の各電池について、充電終止電圧を 4.4 V に代えて、4.2 V として上記実験 1 と同様に充放電サイクル特性を評価した。評価結果を表 4 に示す。

【0065】

【表 4】

	電池	正極活物質中の Zr の含有量 (wt%)	正極活物質中の Mg の含有量 (wt%)	100 サイクル後の 容量維持率 (%)
実施例 1	A 1	0.5	0.5	96.6
比較例 1	X 1	0	0	95.1
比較例 2	X 2	1.0	0	96.1

表 4 に示す結果から明らかなように、本実験では、充電終止電圧を 4.2 V としているため、充電終止電圧を 4.4 V とした実験 1 の場合に比べ、本発明に従う電池 A 1 と比較電池 X 1 及び X 2 との容量維持率における差が小さくなっている。しかしながら、電池 A 1 の方が、容量維持率において、比較電池 X 1 及び X 2 よりも良好であることは明らかである。本実験においては、100 サイクルまでしか実験を行っていないが、図 1 から明らかなように、サイクル数を多くすることにより、その差は大きくなるので、さらにサイクル数を高めることにより、電池 A 1 と比較電池 X 1 及び X 2 との差はより大きくなるものと思われる。

【0066】

〔電子顕微鏡による観察〕

実施例 1、実施例 4 及び比較例 2 において用いたそれぞれの正極活物質を電子顕微鏡で観察した。

【0067】

図 4 は実施例 1 において用いた正極活物質の SEM 反射電子像であり、図 5 は実施例 1 において用いた正極活物質の TEM 像である。図 4 及び図 5 から明らかなように、大きな粒子の表面に小さな粒子が付着している。

【0068】

図 5 に示す TEM 像における含有金属元素の定性を、EDS (エネルギー分散分光法)

により評価した。EDS測定結果を図8及び図9に示す。図8は図5におけるスポット1でのEDS測定結果を示しており、図9は図5におけるスポット2でのEDS測定結果を示している。図8及び図9から明らかなように、図2のTEM像において、スポット1においてはCoがほとんど検出されず、スポット2ではZrが全く検出されていない。このことから、スポット1の付着粒子は、Zrを含む化合物粒子であり、スポット2はZrを含有しないLiCoO₂粒子であることがわかる。すなわち、コバルト酸リチウムの粒子の表面にZrの化合物粒子が付着した状態となっている。図4から、コバルト酸リチウムの粒子の表面は、その大部分(80%以上)が露出した状態であることがわかる。

【0069】

また、図8及び図9から明らかなように、Mgについては、スポット1及びスポット2の両方で検出されている。従って、Mgは、Zrの化合物粒子とコバルト酸リチウムの粒子の両方に拡散して含有されていることがわかる。

【0070】

図6は、実施例4において用いた正極活物質のSEM反射電子像である。図6から明らかなように、大きな粒子の表面に小さな粒子が付着した状態で含まれている。従って、IV A族元素として、Hfを用いた場合にも、Zrの場合と同様に、Hfを含む粒子が、コバルト酸リチウム粒子の表面に粒子の形態で付着していることがわかる。

【0071】

図7は、比較例2において用いた正極活物質のSEM反射電子像である。また、図10は、図7におけるスポット1でのEDS測定結果を示しており、図11は、図7におけるスポット2でのEDS測定結果を示している。

【0072】

図7から明らかなように、Mgを含有させていない比較例2においても、大きな粒子2の表面に小さな粒子1が付着した状態となっている。図10及び図11から明らかなように、スポット1では、Zrが含有されており、スポット2ではZrが含有されていない。従って、Mgを含有させない場合においても、Zrの化合物がコバルト酸リチウム粒子の表面に付着した状態となることがわかる。しかしながら、図5と図7の比較から明らかなように、Mgを含有した場合には、表面におけるZrの化合物粒子が、強固に付着しており、良好な焼結状態であることがわかる。このような表面におけるZr化合物の強固な付着状態により、良好なサイクル特性がもたらされるものと思われる。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】本発明に従う電池の充放電サイクル特性を示す図。

【図2】本発明に従う電池の充放電サイクル特性を示す図。

【図3】本発明に従う電池の充放電サイクル特性を示す図。

【図4】本発明の実施例1において用いた正極活物質のSEM反射電子像を示す図(図中のスケールは1 μ mを示す)。

【図5】本発明の実施例1において用いた正極活物質のTEM像を示す図(図中のスケールは0.1 μ mを示す)。

【図6】本発明の実施例4において用いた正極活物質のSEM反射電子像を示す図(図中のスケールは1 μ mを示す)。

【図7】比較例2において用いた正極活物質のTEM像を示す図。

【図8】図4におけるスポット1でのEDS測定結果を示す図。

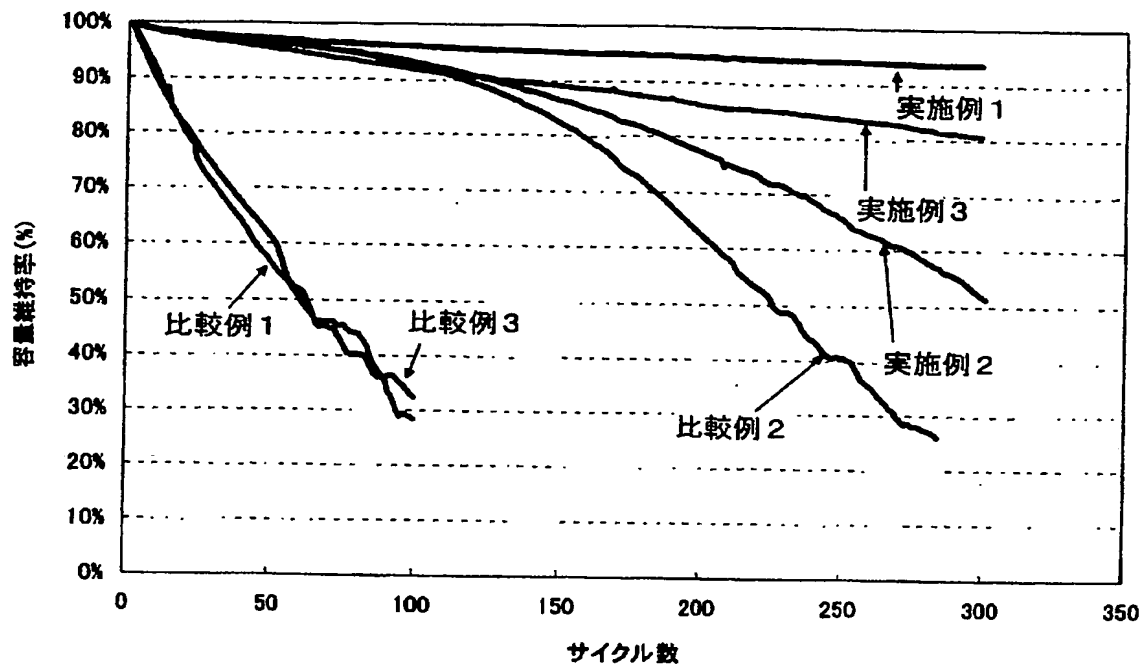
【図9】図4におけるスポット2でのEDS測定結果を示す図。

【図10】図7におけるスポット1でのEDS測定結果を示す図。

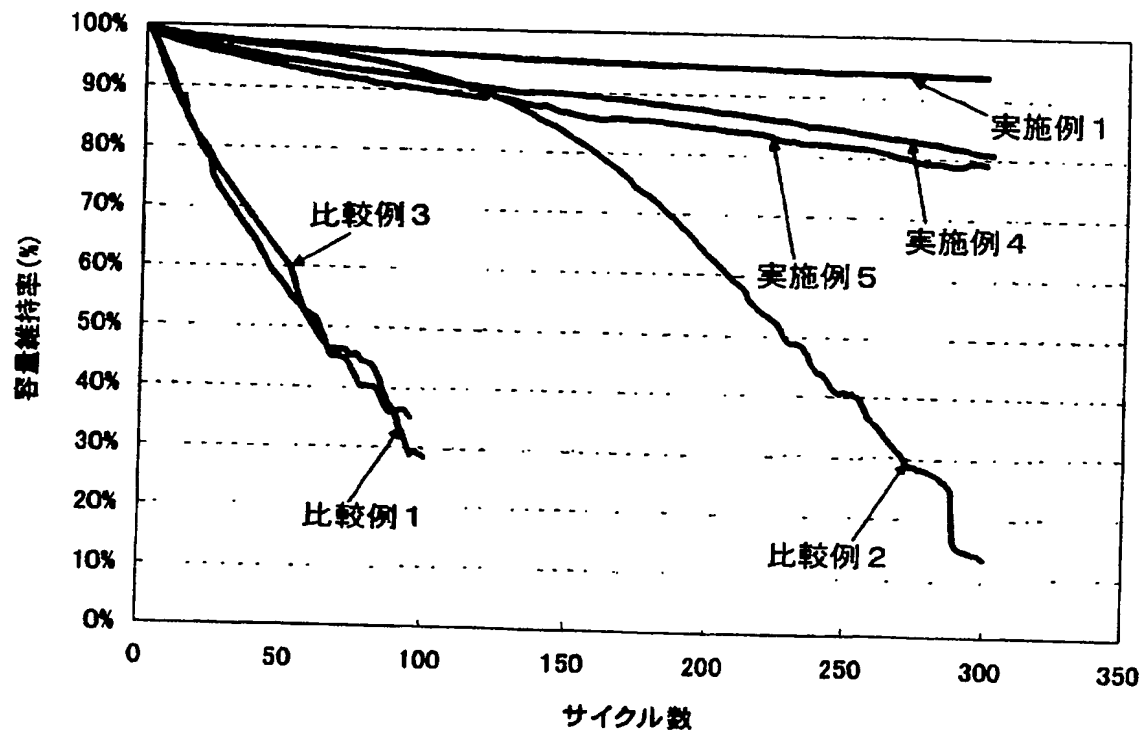
【図11】図7におけるスポット2でのEDS測定結果を示す図。

【書類名】 図面

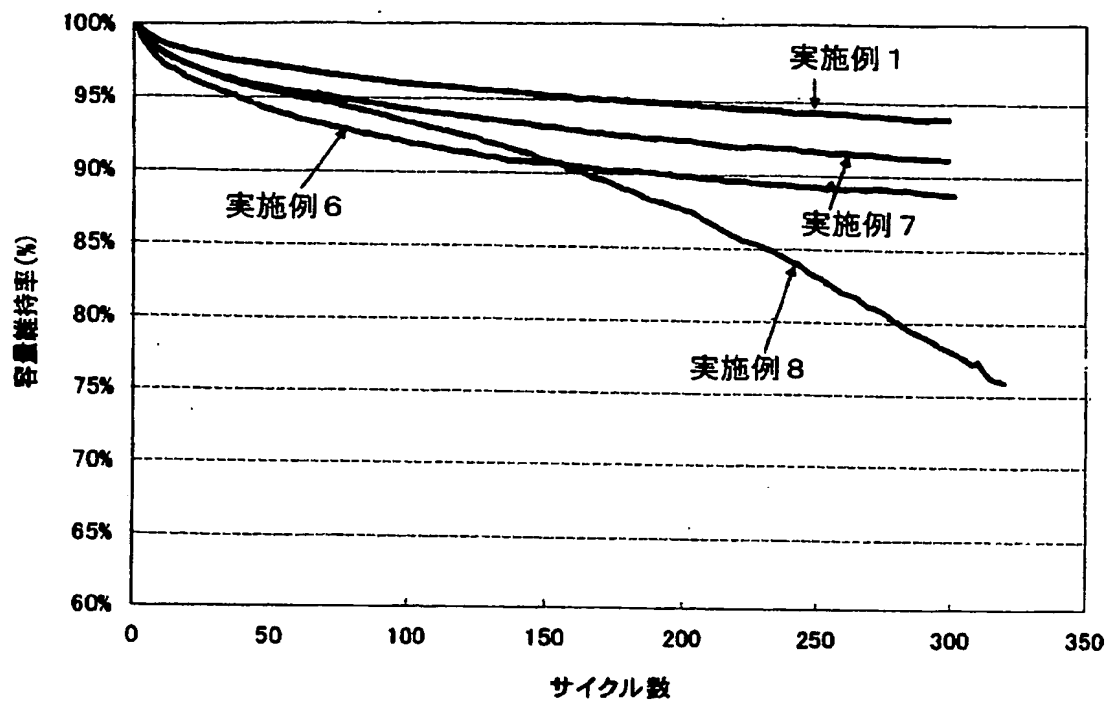
【図 1】



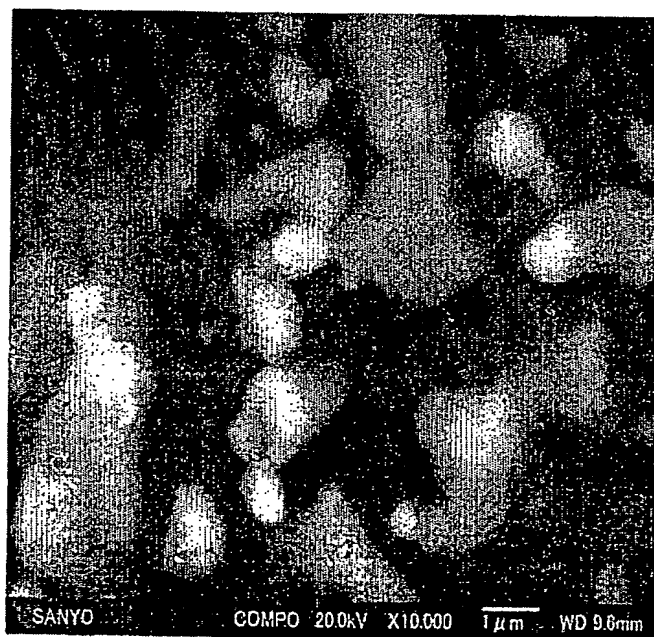
【図 2】



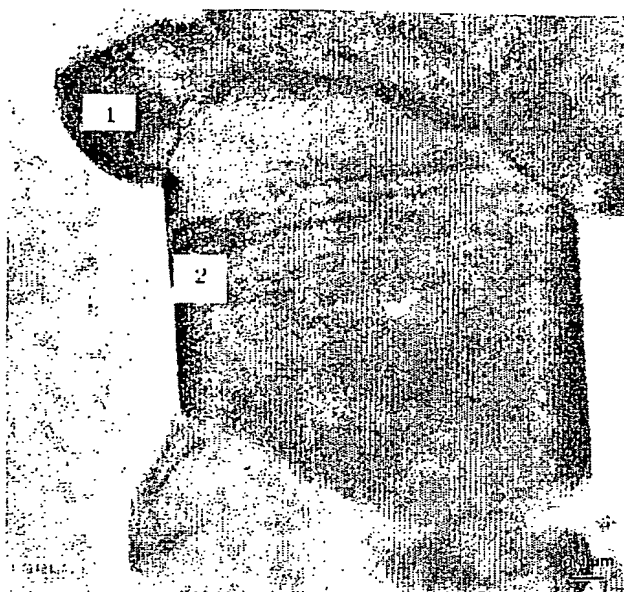
【図3】



【図4】



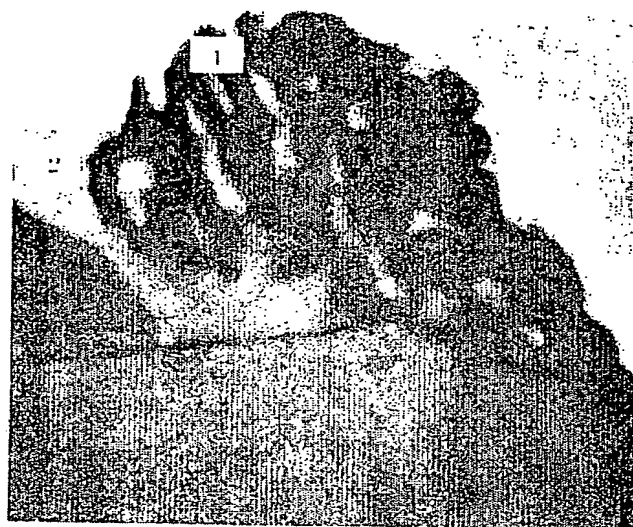
【図5】



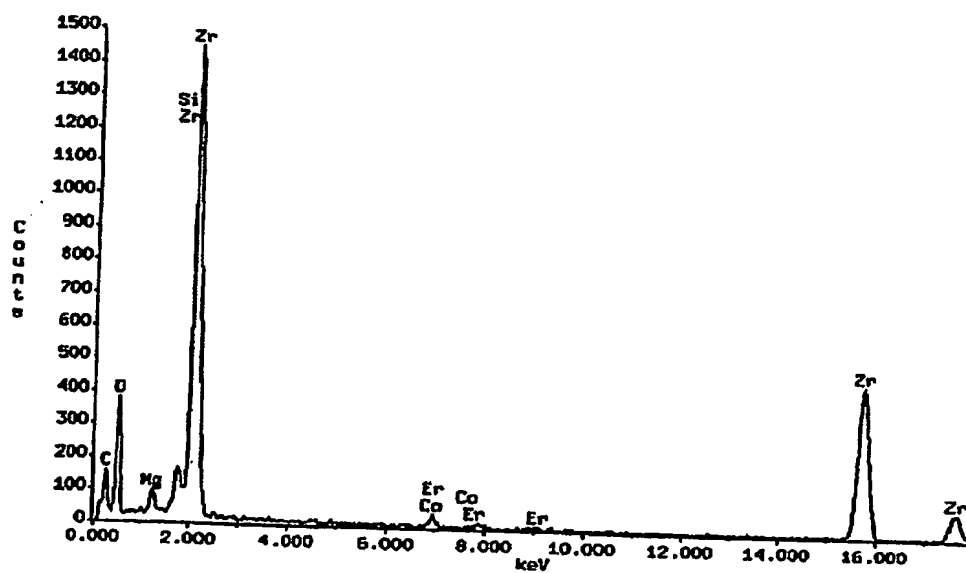
【図6】



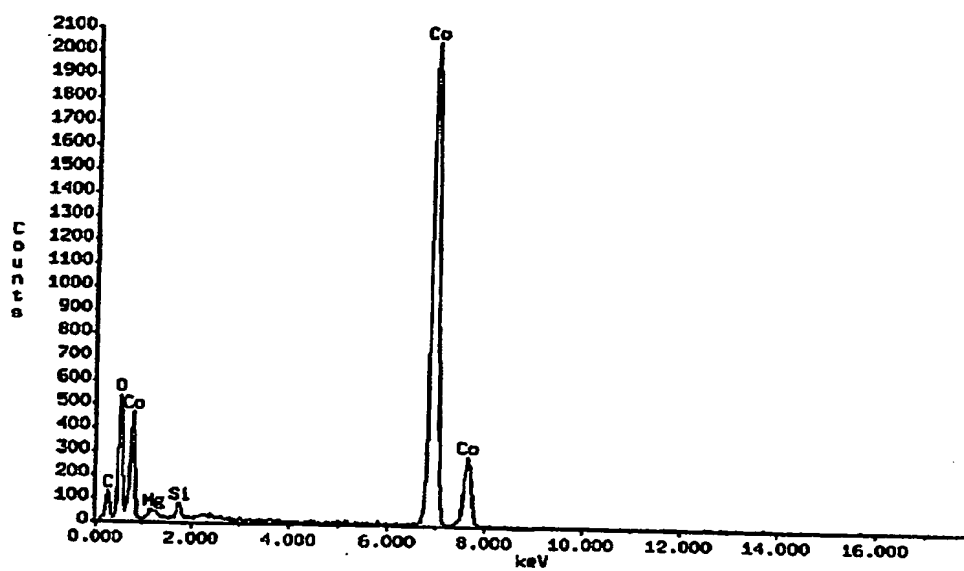
【図 7】



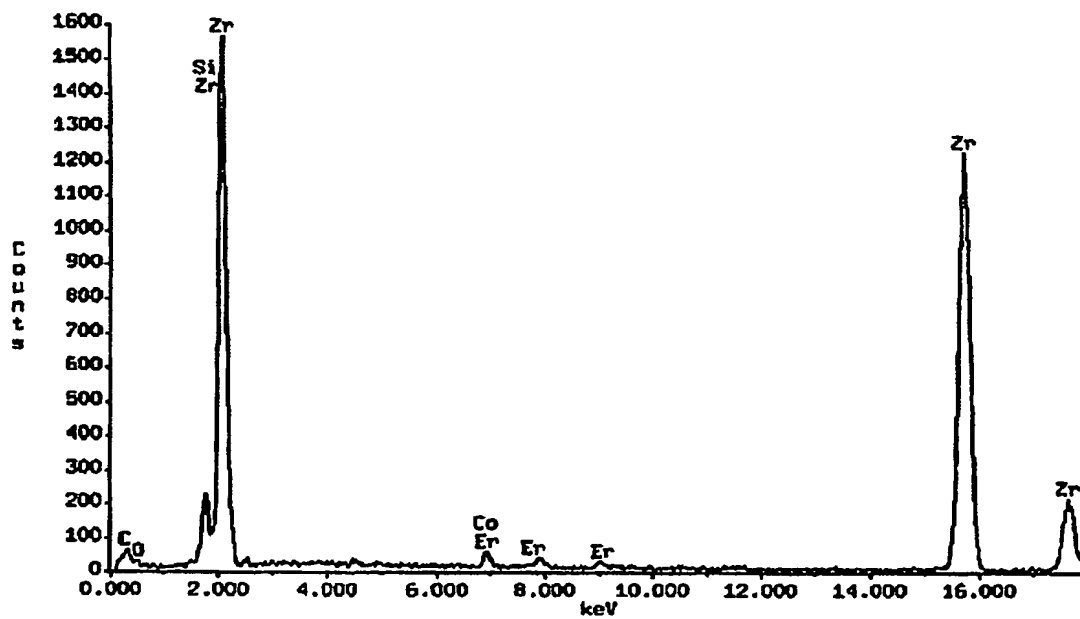
【図 8】



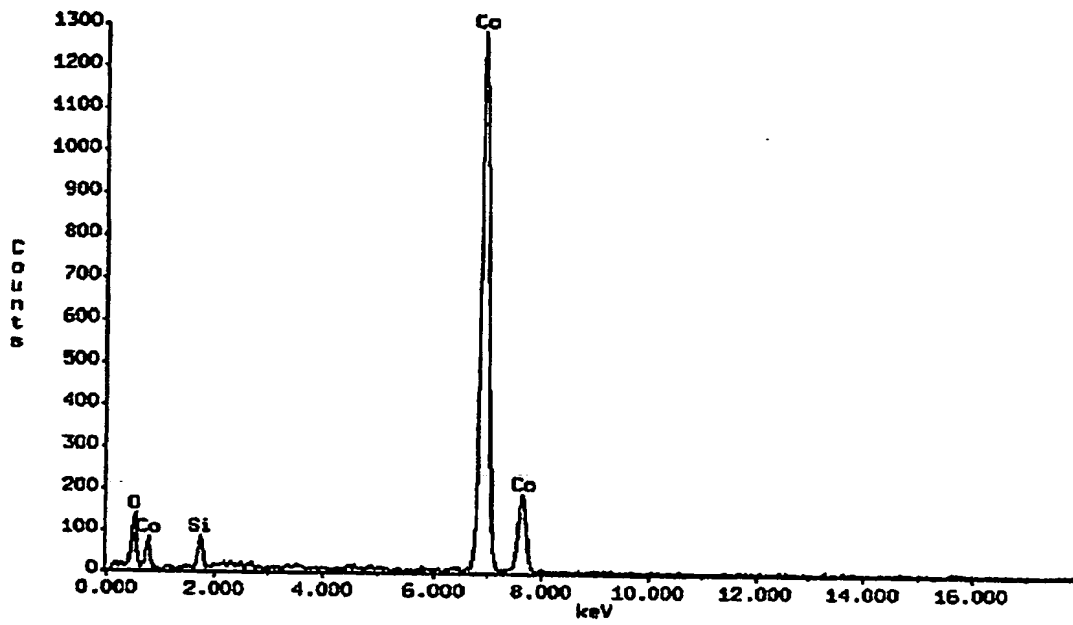
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備える非水電解質二次電池において、充放電サイクル特性の低下を伴うことなく、充電終止電圧を 4.3 V 以上にすることができ、これによって充放電容量を高めることができる非水電解質二次電池を得る。

【解決手段】 正極活物質が、Li と Co を含有し、層状構造を有するリチウム遷移金属酸化物であって、周期律表 IVA 族元素と IIA 族元素をさらに含有することを特徴としている。

【選択図】

図 1

特願 2003-392395

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名

三洋電機株式会社